

14.10.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 3月 8日

出願番号  
Application Number: 特願2004-064178  
[ST. 10/C]: [JP 2004-064178]

出願人  
Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

REC'D 02 DEC 2004

WIPO

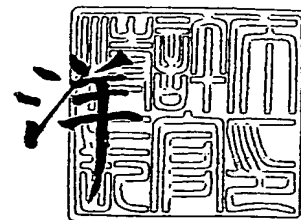
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 193821  
【提出日】 平成16年 3月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09K 11/00  
C09K 11/77

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府箕面市船場東1-15-5-804  
【氏名】 萬関 一広

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府豊中市柴原町3-2-22-102  
【氏名】 長谷川 靖哉

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県川西市鶯台2丁目10-13  
【氏名】 柳田 祥三

【特許出願人】  
【識別番号】 801000061  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内  
【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

【代理人】  
【識別番号】 100081422  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 田中 光雄  
【電話番号】 06-6949-1261  
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【選任した代理人】  
【識別番号】 100106231  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 矢野 正樹  
【電話番号】 06-6949-1261  
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-348491  
【出願日】 平成15年10月 7日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 204804  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0118099

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

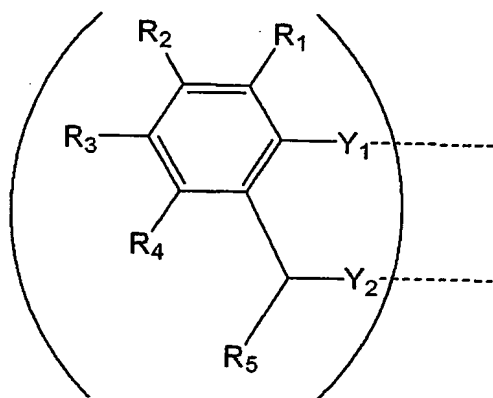
振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有する分子の一種以上を希土類イオンに配位させてなる希土類錯体を含む蛍光体。

## 【請求項 2】

一般式  $L_{n1} (L_n)_{n2} X_{n3}$

【式中、L は式：

## 【化 1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  および  $R_5$  は、独立して、水素、水酸基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアシル基、置換または非置換のアミノ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ基、置換または非置換のアリール基、またはニトロ基またはシアノ基であり；

$Y_1$  は O または OH であり；

$Y_2$  は O である)

で表される配位子であり；

$n_1$  は 1 ないし 40 の整数であり；

ここに、 $n_1$  が 2 ないし 40 の整数である場合、各  $Y_1$  は同一または異なってもよく；

$L_n$  は希土類金属原子であり；

$n_2$  は 1 ないし 20 の整数であり；

ここに、 $L_n$  が 2 ないし 20 の整数である場合、各  $L_n$  は同一または異なってもよく；

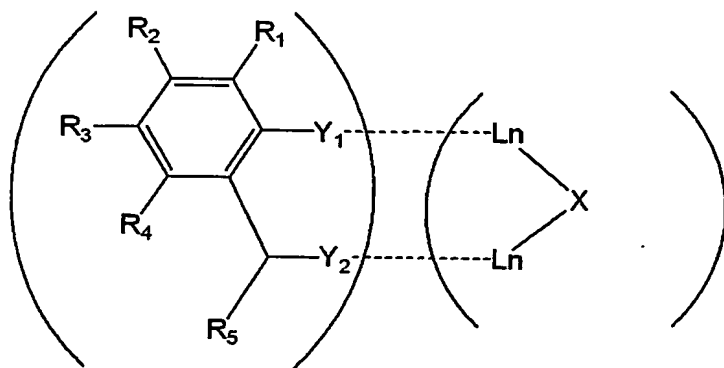
$X$  は O、OH、S、SH、Se または Te であり；

$n_3$  は 1 ないし 20 の整数であり；

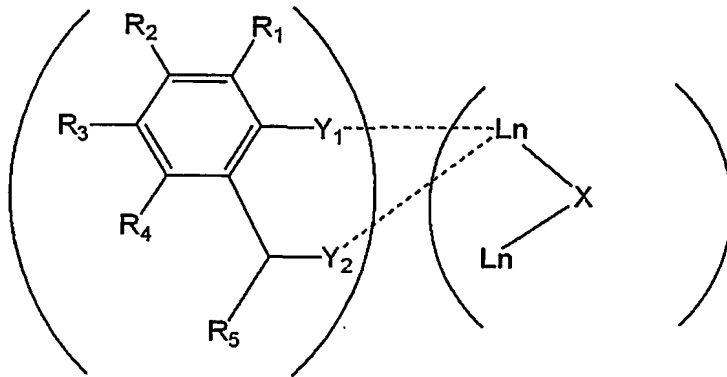
ここに、 $n_3$  が 2 ないし 20 の整数である場合、各  $X$  は同一または異なってもよく；

ここに、 $Y_1$  および  $Y_2$  は以下の配位様式 (A) および (B)：

## 【化 2】



【化 3】

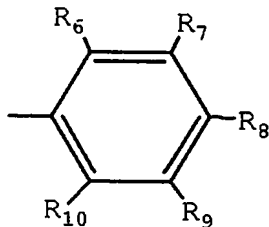


のうちのいずれかまたは双方にて  $L_n$  に結合する]で示される希土類錯体。

【請求項 3】

$R_5$  が:

【化 4】



[式中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は、独立して、水素、水酸基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアシル基、置換または非置換のアミノ基、置換または非置換の炭素数 1 ないし 20 のアルコキシ基、または置換または非置換のアリール基、ニトロ基またはシアノ基である]

で示される請求項 2 記載の希土類錯体。

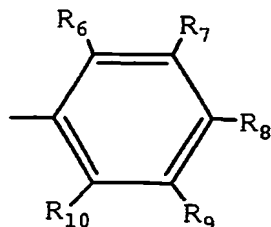
【請求項 4】

希土類金属原子がユーロピウム (Eu)、テルビウム (Tb)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、エルビウム (Er) またはイッテルビウム (Yb) である請求項 2 または 3 記載の希土類錯体。

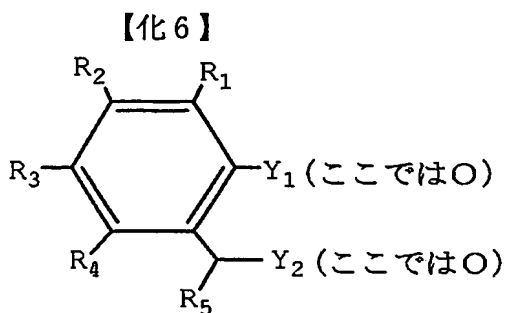
【請求項 5】

$X$  が  $O$  であり、 $L_n$  がユーロピウム (Eu) であり、 $Y_1$  および  $Y_2$  が  $O$  であり、 $R_1$ 、 $R_3$  および  $R_4$  が  $H$  であり、 $R_2$  が式:  $-OR$  ( $R$  は炭素数 8 ないし 12 のアルキル基を表す) で表されるアルコキシ基であり、 $R_5$  が

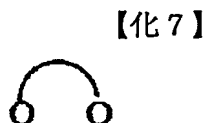
【化 5】



で表されるフェニル基 (式中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は水素である) であり、 $n_1$  が 10 であり、 $n_2$  が 4 であり、 $n_3$  が 1 であって、

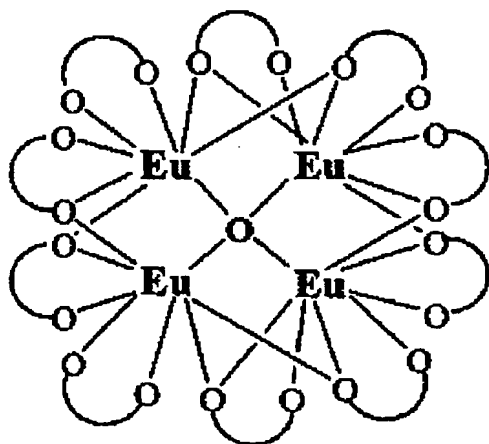


を



で表した場合に、その構造式が式：

【化 8】



で表されるEu錯体である請求項 3 または 4 いずれか 1 記載の希土類錯体。

【請求項 6】

R がオクチルであって、以下の性質を有する請求項 5 記載の希土類錯体。

元素分析 C<sub>210</sub>H<sub>250</sub>O<sub>31</sub>Eu<sub>4</sub> として

理論値 C, 65.04; H, 6.50; Eu, 15.67

実測値 C, 64.90; H, 6.39; Eu, 15.41

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (ν<sub>CH</sub>)2922, (ν<sub>C=C</sub>)1596, (ν<sub>Ph-O</sub>)1243<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.6-7.2(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)FAB MS: m/z 3552.1 [Eu<sub>4</sub>(L<sup>-</sup>)<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>]<sup>+</sup> (ここに、L は化 7 の式の配位子を表す)

【請求項 7】

R がドデシルであって、以下の性質を有する請求項 5 記載の希土類錯体。

元素分析 C<sub>214</sub>H<sub>258</sub>O<sub>31</sub>Eu<sub>4</sub> として

理論値 C, 67.49%; H, 7.25%; Eu, 13.65%

実測値 C, 67.50%; H, 7.45%; Eu, 13.49%

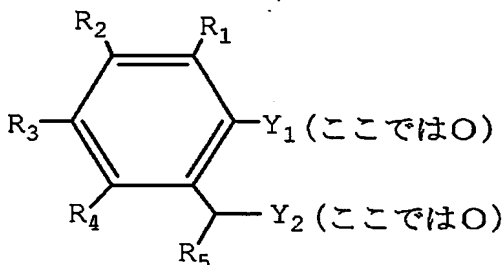
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (ν<sub>CH</sub>)2924, (ν<sub>C=C</sub>)1608, (ν<sub>Ph-O</sub>)1247<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.6-7.3(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)FAB MS: m/z 4055.9 [Eu<sub>4</sub>(L<sup>-</sup>)<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>]<sup>+</sup> (ここに、L は化 7 の式の配位子を表す)

【請求項 8】

X が O であり、Y<sub>1</sub> が O であり、Y<sub>2</sub> が O であり、L<sub>n</sub> がテルビウム (Tb) であり、n

$n_1$  が 16 であり、 $n_2$  が 8 であり、 $n_3$  が 2 であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  が水素であり、 $R_5$  が  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  であり、さらに、 $(\text{NO}_3^-)$ 、 $(\text{OH}^-)$  および  $(\text{H}_2\text{O})$  が配位し、配位子:

【化 9】



を  $L_1$  で表して、式  $[\text{Tb}_8(\text{L}_1^-)_{16}(\text{NO}_3^-)_2(\text{OH}^-)_6(\text{H}_2\text{O})_9]$  によって表される Tb 錯体であって、以下の性質を有する請求項 2 または 4 記載の希土類錯体。

元素分析

$\text{C}_{224}\text{H}_{296}\text{O}_{69}\text{N}_2\text{Tb}_8$  として

実測値 C, 48.10; H, 5.47; N 0.64; Tb, 24.15

理論値 C, 48.04; H, 5.74; N 0.54; Tb, 24.45

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): ( $\nu_{\text{CH}}$ ) 2957, 2931, ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) 1674, 1637, ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) 1598, ( $\nu_{\text{Ph-O}}$ ) 1243

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.9–6.9 (4H),  $\delta$  4.3 (2H),  $\delta$  1.8 (2H),  $\delta$  1.4 (6H),  $\delta$  0.9 (3H)

FAB MS:  $m/z$  5140.2  $[\text{Tb}_8(\text{L}_1^-)_{16}(\text{NO}_3^-)(\text{OH}^-)_6(\text{H}_2\text{O})_9]^+$

【請求項 9】

希土類錯体が請求項 2 ないし 8 いずれか 1 記載の希土類錯体である 200℃ まで発光強度が安定化された請求項 1 記載の蛍光体。

【請求項 10】

請求項 2 ないし 8 いずれか 1 記載の希土類錯体を、プラスチックポリマーに配合してなる樹脂成型体。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】熱耐久性を有する希土類錯体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐熱性に優れた、高い発光強度を有する希土類錯体、それを含む蛍光体、およびそれを含む樹脂成型体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

蛍光体はその発する蛍光を利用する種々の用途に用いられており、目的に応じて、例えば、塗料やインクに配合されている。

例えば、特許文献1および特許文献2には、水性インク組成物に配合される蛍光色素が開示され、そこでは希土類元素と配位子からなる色素が記載されており、配位子としてはテノイルトリフルオロアセトン、ナフトイルトリフルオロアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、メチルベンゾイルトリフルオロアセトン等が例示されている。

しかしながら、これらの公報に開示の蛍光色素は耐熱性が要求される組成物に配合されるものではない。

## 【0003】

最近、識別情報を付与するために蛍光体をプラスチックに配合することが検討されている。

しかしながら、プラスチックは一般に高温で熔融させて成型される。従って、そのような熱履歴を経た後においても十分な発光強度が維持されなければ、識別情報付与という目的を達成することができない。現在、かかる優れた耐熱性を有する蛍光体はほとんど見当たらない。

【特許文献1】特開2002-188026号公報

【特許文献2】特開2002-201386号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明の目的は、耐熱性に優れ、高い発光強度を有する蛍光体を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは、かかる事情に鑑み、従来プラスチックに配合されていた添加剤を希土類イオンに配位させたところ、従来にない高い耐熱性が示されることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

すなわち、本発明は、以下の：

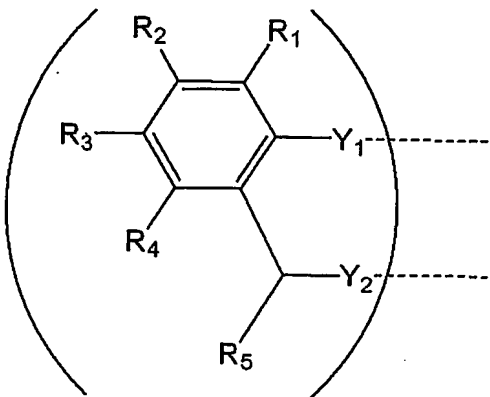
(1) 振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有する分子の一種以上を希土類イオンに配位させてなる希土類錯体を含む蛍光体、

(2) 一般式  $L n_1 (L n) n_2 X n_3$

[式中、Lは式：

## 【0007】

【化1】



【0008】

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> および R<sub>5</sub> は、独立して、水素、水酸基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアシル基、置換または非置換のアミノ基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルコキシ基、置換または非置換のアリール基、またはニトロ基またはシアノ基であり；

Y<sub>1</sub> はOまたはOHであり；

Y<sub>2</sub> はOである)

で表される配位子であり；

n<sub>1</sub> は1ないし40の整数であり；

ここに、n<sub>1</sub> が2ないし40の整数である場合、各Y<sub>1</sub> は同一または異なってもよく；

L<sub>n</sub>は希土類金属原子であり；

n<sub>2</sub> は1ないし20の整数であり；

ここに、L<sub>n</sub>が2ないし20の整数である場合、各L<sub>n</sub>は同一または異なってもよく；

XはO、OH、S、SH、SeまたはTeであり；

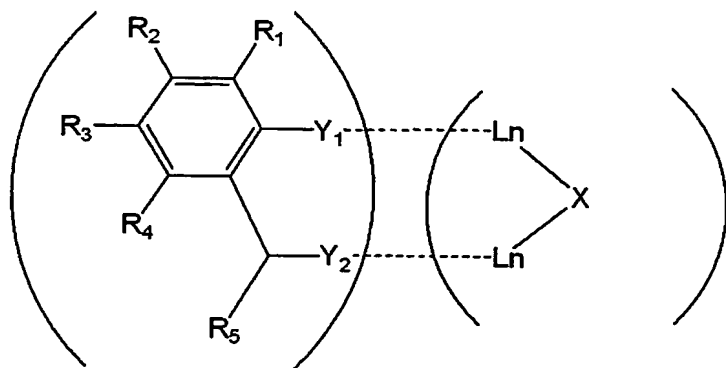
n<sub>3</sub> は1ないし20の整数であり；

ここに、n<sub>3</sub> が2ないし20の整数である場合、各Xは同一または異なってもよく；

ここに、Y<sub>1</sub> および Y<sub>2</sub> は以下の配位様式 (A) および (B) ；

【0009】

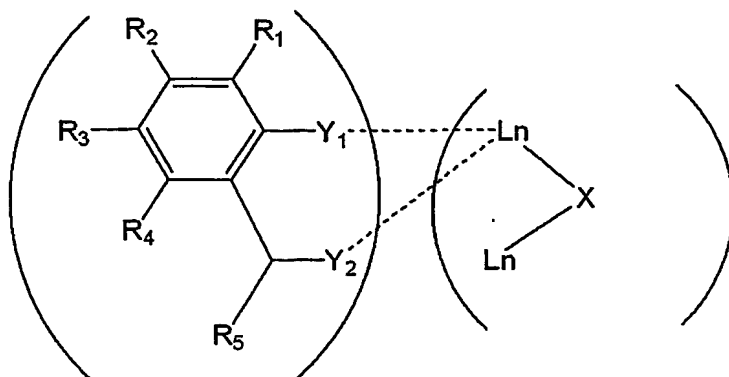
【化2】



【0010】



## 【化3】



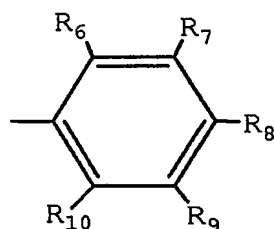
## 【0011】

のうちのいずれかまたは双方にてLnに結合する]  
で示される希土類錯体、

(3) R5が:

## 【0012】

## 【化4】



## 【0013】

[式中、R6、R7、R8、R9およびR10は、独立して、水素、水酸基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアシル基、置換または非置換のアミノ基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルコキシ基、または置換または非置換のアリール基、ニトロ基またはシアノ基である]

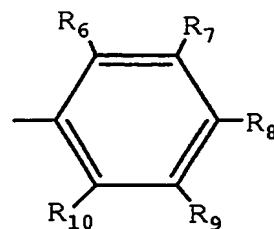
で示される前記(2)記載の希土類錯体、

(4) 希土類金属原子がユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、エルビウム(Er)またはイットルビウム(Yb)である前記(2)または(3)記載の希土類錯体、

(5) XがOであり、Lnがユーロピウム(Eu)であり、Y1およびY2がOであり、R1、R3およびR4がHであり、R2が式: -OR(Rは炭素数8ないし12のアルキル基を表す)で表されるアルコキシ基であり、R5が

## 【0014】

## 【化5】

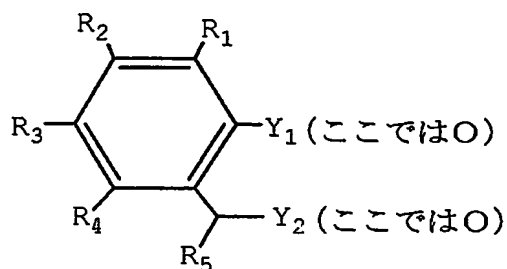


## 【0015】

で表されるフェニル基(式中、R6、R7、R8、R9およびR10は水素である)であり、n1が10であり、n2が4であり、n3が1であって、

【0016】

【化6】



【0017】

を

【0018】

【化7】

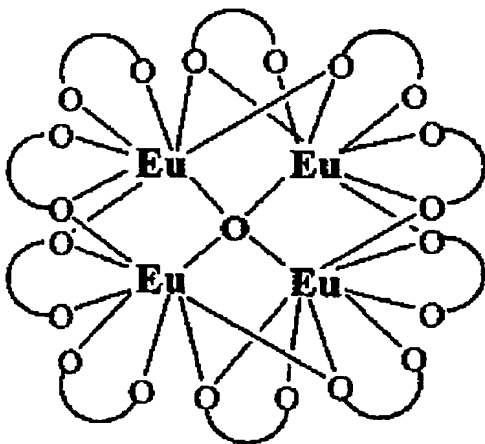


【0019】

で表した場合に、その構造式が式：

【0020】

【化8】



【0021】

で表されるEu錯体である前記(3)または(4)いずれか1記載の希土類錯体、

(6) Rがオクチルであって、以下の性質を有する前記(5)記載の希土類錯体；

元素分析  $C_{210}H_{250}O_{31}Eu_4$  として

理論値 C, 65.04; H, 6.50; Eu, 15.67

実測値 C, 64.90; H, 6.39; Eu, 15.41

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): ( $\nu_{CH}$ )2922, ( $\nu_{C=C}$ )1596, ( $\nu_{Ph-O}$ )1243 $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.6-7.2(3H, m),  $\delta$  6.5-6.4(5H, d),  $\delta$  4.0(2H, t),  $\delta$  1.8(2H, m),  $\delta$  0.9(2H, t)FAB MS:  $m/z$  3552.1 [ $Eu_4(L^-)_{10}O^{2-}$ ] $^+$  (ここに、Lは化7の式の配位子を表す)

(7) Rがドデシルであって、以下の性質を有する前記(5)記載の希土類錯体；

元素分析  $C_{214}H_{258}O_{31}Eu_4$  として

理論値 C, 67.49%; H, 7.25%; Eu, 13.65%

実測値 C, 67.50%; H, 7.45%; Eu, 13.49%

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): ( $\nu_{CH}$ )2924, ( $\nu_{C=C}$ )1608, ( $\nu_{Ph-O}$ )1247 $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.6-7.3(3H, m),  $\delta$  6.5-6.4(5H, d),  $\delta$  4.0(2H, t),  $\delta$  1.8(2H, m),  $\delta$  0.9

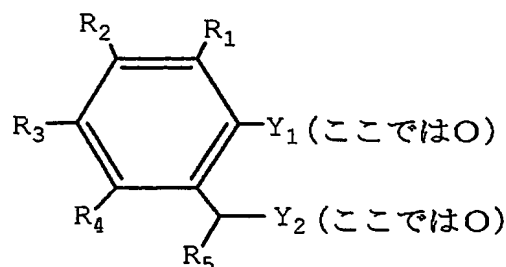
(2H, t)

FAB MS:  $m/z$  4055.9  $[\text{Eu}_4(\text{L}^-)_{10}\text{O}^{2-}]^+$  (ここに、Lは化7の式の配位子を表す)

(8) XがOであり、Y<sub>1</sub>がOであり、Y<sub>2</sub>がOであり、L<sub>n</sub>がテルビウム (Tb) であり、n<sub>1</sub>が16であり、n<sub>2</sub>が8であり、n<sub>3</sub>が2であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> およびR<sub>4</sub>が水素であり、R<sub>5</sub>が $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ であり、さらに、(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、(OH<sup>-</sup>) および (H<sub>2</sub>O) が配位し、配位子:

【0022】

【化9】



【0023】

をL<sub>1</sub>で表して、式 $[\text{Tb}_8(\text{L}_1^-)_{16}(\text{NO}_3^-)_2(\text{OH}^-)_6(\text{H}_2\text{O})_9]$ によって表されるTb錯体であって、以下の性質を有する前記(2)または(4)記載の希土類錯体;

元素分析

C<sub>224</sub>H<sub>296</sub>O<sub>69</sub>N<sub>2</sub>Tb<sub>8</sub>として

実測値 C, 48.10; H, 5.47; N 0.64; Tb, 24.15

理論値 C, 48.04; H, 5.74; N 0.54; Tb, 24.45

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (ν<sub>CH</sub>)2957, 2931, (ν<sub>C=O</sub>)1674, 1637, (ν<sub>C=C</sub>)1598, (ν<sub>Ph-O</sub>)1243<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.9-6.9(4H), δ 4.3(2H), δ 1.8(2H), δ 1.4(6H), δ 0.9(3H)FAB MS:  $m/z$  5140.2  $[\text{Tb}_8(\text{L}_1^-)_{16}(\text{NO}_3^-)(\text{OH}^-)_6(\text{H}_2\text{O})_9]^+$ 

(9) 希土類錯体が前記(2)ないし(8)いずれか1記載の希土類錯体である200℃まで発光強度が安定化された前記(1)記載の蛍光体、

(10) 前記(2)ないし(8)いずれか1記載の希土類錯体を、プラスチックポリマーに配合してなる樹脂成型体;

を提供する。

【発明の効果】

【0024】

本発明により、耐熱性に優れ、高い発光強度を有する蛍光体が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の蛍光体は、希土類イオンに、振動エネルギー失活抑制機能および/または光増感機能を有する分子の1種以上を配位させた希土類錯体を含む。

用いられる希土類イオンとしては、特に限定されるものではなく、例えば、ユーロピウムイオンEu<sup>3+</sup>、テルビウムイオンTb<sup>3+</sup>、セリウムイオンCe<sup>3+</sup>、ネオジウムイオンNd<sup>3+</sup>、サマリウムイオンSm<sup>3+</sup>、エルビウムイオンEr<sup>3+</sup>およびイットテルビウムYb<sup>3+</sup>などが挙げられる。

【0026】

希土類イオンに配位させるべき分子は振動エネルギー失活抑制機能および/または光増感機能を有するものである。そのような分子は1種または2種以上であってよい。

【0027】

本発明において、「振動エネルギー失活抑制機能」とは、蛍光体の励起状態が周りに存在する媒体(分子、溶媒、プラスチック)の振動構造へエネルギー移動して、発光エネルギーが熱エネルギーに変換されるのを抑制する機能をいう。

【0028】

また、本発明において、「光増感機能」とは、照射されたエネルギーを効率よく希土類イオンに移動させる機能をいう。

【0029】

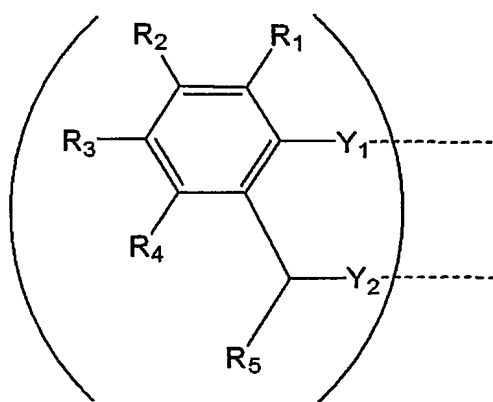
このような希土類錯体は、一般式  $L_{n1} (L_{n2})_{n3} X_{n3}$  によって表される。ここに、 $L$  は配位子を表し、この配位子が前記したとき振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有し、 $L_n$  は希土類金属原子を表し、また、 $X$  は希土類金属原子を連結させる原子である。本発明の希土類錯体は単核錯体のみならず多核錯体を含む。

【0030】

配位子  $L$  は式：

【0031】

【化10】



【0032】

によって表される。

【0033】

上記式において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  および  $R_5$  は、独立して、水素、水酸基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアシル基、置換または非置換のアミノ基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルコキシ基、アリール基、ニトロ基またはシアノ基である。本明細書中においては、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が例示される。アルキル基が置換されている場合、その置換基の例としては、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基およびアリール基が挙げられる。シクロアルキル基が置換されている場合、その置換基の例としては、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基およびアリール基が挙げられる。アシル基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基およびアリール基が挙げられる。アミノ基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基およびアリール基が挙げられる。アルコキシ基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基およびアリール基が挙げられる。また、アリール基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基およびアシル基が含まれる。

【0034】

$Y_1$  はOまたはOHであり、 $Y_2$  はOである。ここに、 $n_1$  は1ないし40の整数であり、 $n_1$  が2ないし40の整数である場合、複数存在する  $Y_1$  の各々は同一または異なってもよい。

【0035】

$L_n$  は希土類金属原子を表し、ここに、 $n_2$  は1ないし20の整数であり、 $n_2$  が2ないし20の整数である場合、複数存在する  $L_n$  の各々は同一または異なってもよい。希土類金属原子は特に限定されるものではないが、ユーロピウム、テルビウム、ネオジム

、サマリウム、エルビウム、イットルビウム等が挙げられ、錯体中においては、通常+3価の状態で存在する。

【0036】

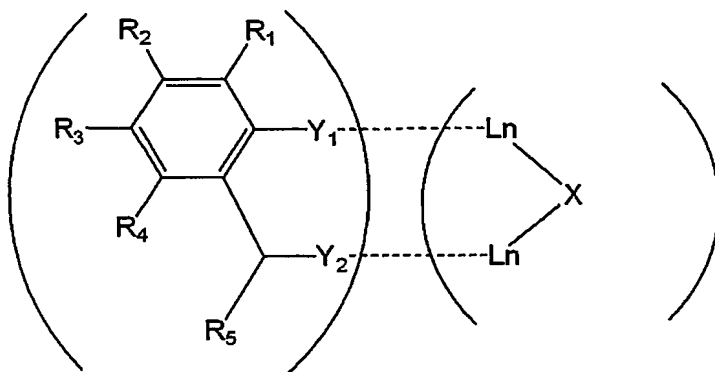
XはO、OH、S、SH、SeまたはTeであり、 $n_3$ は1ないし20の整数であり、 $n_3$ が2ないし20の整数である場合、複数存在するXの各々は同一または異なっているもよい。Xは希土類金属原子を連結するもので、X同士は結合しない。

【0037】

$Y_1$  および  $Y_2$  は以下の配位様式 (A) および (B) :

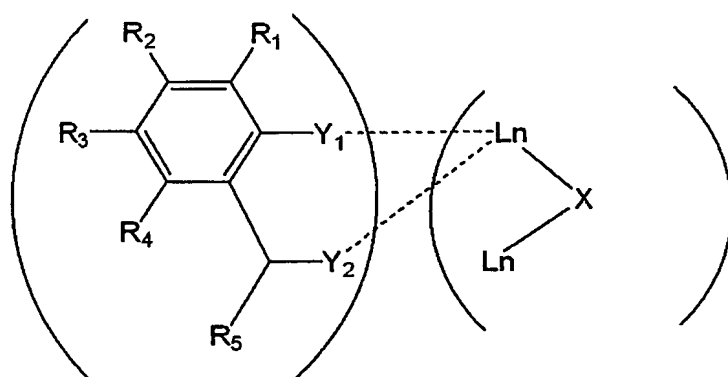
【0038】

【化11】



【0039】

【化12】



【0040】

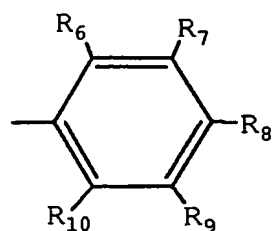
のうちのいずれかまたは双方にて  $Ln$  に結合する。すなわち、同一配位子中の  $Y_1$  および  $Y_2$  は別の希土類金属原子に配位するか、あるいは  $Y_1$  および  $Y_2$  は同一の希土類金属原子に配位する。

【0041】

$R_5$  がアリール基のうち特にフェニル基である場合が好ましい。かかるフェニル基は式 :

【0042】

【化13】



## 【0043】

によって表される。

## 【0044】

上記式中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は独立して、水素、水酸基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアシル基、置換または非置換のアミノ基、置換または非置換の炭素数1ないし20のアルコキシ基、置換または非置換のアリール基、ニトロ基またはシアノ基である。

## 【0045】

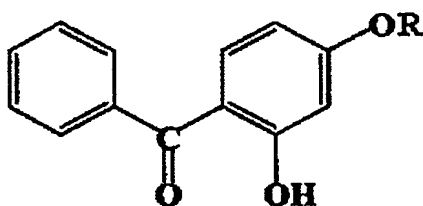
アルキル基が置換されている場合、その置換基の例としては、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基およびアリール基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニリル基、ナフチル基、アントリル基およびフェナントリル基が挙げられる。シクロアルキル基が置換されている場合、その置換基の例としては、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基およびアリール基が挙げられる。アシル基が置換されている場合、その置換基としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アルコキシ基およびアリール基が挙げられる。アミノ基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基およびアリール基が挙げられる。アルコキシ基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基およびアリール基が挙げられる。また、アリール基が置換されている場合、その置換基の例としてはアルキル基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基およびアシル基が含まれる。

## 【0046】

前記したとき振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有するより具体的な配位子としては、式：

## 【0047】

## 【化14】

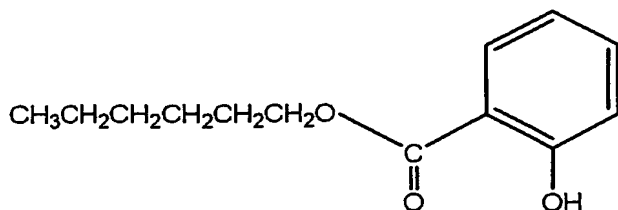


## 【0048】

[式中、Rは炭素数8～12のアルキル鎖を表わす]  
 で示される配位子が挙げられる。具体的には、Rがオルチルである2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、およびRがドデシルである4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンが例示される。また、もう1つの具体的な配位子としては、式：

## 【0049】

## 【化15】



## 【0050】

で示される配位子が挙げられる。このように、好ましい具体例においては、配位子はベンゾフェノンまたはベンゾイルを基本構造として有する。

## 【0051】

これらの配位子は、長鎖アルキルを含んでおり、これが存在することによって、希土類錯体周辺は疎水的な環境となる。例えば、前記化14の配位子が配位したEu錯体では、励起エネルギーを失活させ、発光の効率を低下させる水分子（極性分子）が錯体の一部となることを防ぐと考えられ、振動エネルギー失活抑制機能を有することとなる。

#### 【0052】

また、後記するごとく、この配位子が配位したEu錯体は、発光を示す615nmでの励起スペクトルは、該錯体の吸収スペクトルによく対応する。従って、本発明の錯体では、配位子が光エネルギーを吸収し、配位子から希土類イオンへのエネルギー移動が生じて発光すると考えられ、かくして、本配位子は光増感機能を有することとなる。

#### 【0053】

このような配位子（L）が配位した錯体としては、例えば、Euに配位した $\text{Eu}(\text{L})_{10}\text{O}^{2-}$ が挙げられ、これは前記したごとき化8の構造式を有すると推定される。また、Tbに配位した $\text{Tb}_8(\text{L})_{16}(\text{NO}_3^-)_2(\text{OH}^-)_6(\text{H}_2\text{O})_9$ が挙げられる。配位に際しては、カルボニル酸素とヒドロキシ（フェノキシ）酸素がEuやTbに配位し、ヒドロキシの水素原子がはずれて、配位子部分は共鳴構造をとる。

#### 【0054】

かかる本発明の錯体は優れた耐熱性を有する。すなわち、前記構造式のEu錯体は、DSC測定によると、約310℃までの安定性が示される（分解温度；約310℃）。また、前記したTb錯体は少なくとも約200℃までの安定性が示される。さらに、前記Eu錯体またはTb錯体は、配位子におけるアルキル鎖が長いため、水や酸に対して強く、また、耐候性に優れる。

#### 【0055】

本発明の錯体は、例えばメタノール中、配位子となるべき化合物と希土類化合物、例えば希土類硝酸塩あるいは希土類酢酸塩とを、例えばトリエチルアミンまたは水酸化リチウムの存在下で攪拌混合することによって調製される。

#### 【0056】

かくして得られる本発明の錯体は水には溶解しないが、構造の一部に長鎖アルキルが存在することにより、ヘキサンやクロロホルムのような非極性溶媒によく溶け、また、メタノールやアセトンなどの極性溶媒にも若干溶解する。このことより、プラスチックの原料となるポリマーによく分散させて添加することができると期待される。

#### 【0057】

かくして、また、本発明は、本発明の希土類錯体をプラスチックポリマーに配合してなる樹脂成型体も提供する。希土類錯体を配合すべきプラスチックポリマーは限定されるものではないが、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカルボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂が例示される。成型方法は、特に限定されるものではないが、射出成型、ブロー成型、圧縮成型、押出成型、反応成型、中空成型、熱成型、FRP成型等が挙げられる。本発明の希土類錯体は、このような熱成型の履歴を受けても、その有する優れた耐熱性により、成型後においても強い発光強度を保有している。

#### 【0058】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

#### 【実施例1】

#### 【0059】

メタノール（100ml）に、配位子2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン（ポリマー添加剤seesorb102）（0.6g, 1.84mmol）およびトリエチルアミンのメタノール溶液（3.48ml, 1.84mmol）を加え、数分攪拌し、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 六水和物（0.328g, 0.735mmol）のメタノール溶液（10ml）を加え、室温で2時間攪拌した。吸引ろ過して黄色粉末結晶を

得た。

得られた黄色粉末結晶につき、元素分析、IR、NMRおよびFAB-MASSにより分析を行った。結果を以下に示す。

【0060】

[Eu<sub>4</sub>(L<sup>-</sup>)<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>] (推定組成)

元素分析 C<sub>210</sub>H<sub>250</sub>O<sub>31</sub>Eu<sub>4</sub>として 理論値 C, 65.04; H, 6.50; Eu, 15.67 実測値 C, 64.90; H, 6.39; Eu, 15.41

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (ν<sub>C-H</sub>)2922, (ν<sub>C=C</sub>)1596, (ν<sub>Ph-O</sub>)1243

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.6-7.2(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)

FAB MS: m/z 3552.1 [Eu<sub>4</sub>(L<sup>-</sup>)<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>]<sup>+</sup>

【0061】

FAB MASS測定の結果から、Eu四核錯体に対応するフラグメントピークが検出されたことから、この錯体は複核構造をもったEu錯体であると示唆された。また、元素分析の結果と合わせると、本錯体はオキソ架橋をもつことが推定された。また、IRスペクトルの結果から、3400cm<sup>-1</sup>付近に一般に見られる水分子由来のピークは検出されず、結晶水もしくは配位子が錯体に含まれていないと考えられる。これは、後に示すDSCの結果と矛盾しない。以上の結果から予測される構造が前記に示した構造式(Rはオクチル)である。

【実施例2】

【0062】

メタノール(100ml)に、配位子4-オドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン(ポリマー添加剤seesorb103)(0.6g, 1.57mmol)およびトリエチルアミンのメタノール溶液(2.97ml, 1.57mmol)を加え、数分攪拌し、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>六水和物(0.280g, 0.627mmol)のメタノール溶液(10ml)を加え、室温で2時間攪拌した。吸引ろ過して黄色粉末結晶を得た。

得られた黄色粉末結晶につき、元素分析、IR、NMRおよびFAB-MASSにより分析を行った。結果を以下に示す。

【0063】

[Eu<sub>4</sub>(L<sup>-</sup>)<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>] (推定組成)

元素分析 C<sub>214</sub>H<sub>258</sub>O<sub>31</sub>Eu<sub>4</sub>として 理論値 C, 67.49%; H, 7.25%; Eu, 13.65% 実測値 C, 67.50%; H, 7.45%; Eu, 13.49%

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (ν<sub>C-H</sub>)2924, (ν<sub>C=C</sub>)1608, (ν<sub>Ph-O</sub>)1247

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.6-7.3(3H, m), δ 6.5-6.4(5H, d), δ 4.0(2H, t), δ 1.8(2H, m), δ 0.9(2H, t)

FAB MS: m/z 4055.9 [Eu<sub>4</sub>(L<sup>-</sup>)<sub>10</sub>O<sup>2-</sup>]<sup>+</sup>

【0064】

実施例3

ヘキシルサリチレート(0.600g, 2.70mmol)のメタノール溶液に等モル量のトリエチルアミン(0.270g, 2.70mmol)を加え、しばらく攪拌した後、Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>六水和物(0.600g, 1.35mmol)のメタノール溶液10mlを加え、さらに室温で30分間攪拌し、吸引濾過して白色結晶を得た。

得られた白色結晶につき、元素分析、IR、NMRおよびFAB-MASSにより分析を行った。結果を以下に示す。

【0065】

[Tb<sub>8</sub>(L<sup>-</sup>)<sub>16</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>] (推定組成)

元素分析

C<sub>224</sub>H<sub>296</sub>O<sub>69</sub>N<sub>2</sub>Tb<sub>8</sub>として

実測値 C, 48.10; H, 5.47; N 0.64; Tb, 24.15

理論値 C, 48.04; H, 5.74; N 0.54; Tb, 24.45

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): (ν<sub>C-H</sub>)2957, 2931, (ν<sub>C=O</sub>)1674, 1637, (ν<sub>C=C</sub>)1598, (ν<sub>Ph-O</sub>)1243



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  7.9-6.9(4H),  $\delta$  4.3(2H),  $\delta$  1.8(2H),  $\delta$  1.4(6H),  $\delta$  0.9(3H)  
FAB MS:  $m/z$  5140.2  $[\text{Tb}_8(\text{L}_1^-)_{16}(\text{NO}_3^-)(\text{OH}^-)_6(\text{H}_2\text{O})_9]^+$

【0066】

実施例 4

実施例 1 で得られた Eu 錯体を 100ppm の濃度にてポリプロピレンに配合し、樹脂温度約 20℃にて射出成形して、板状体（寸法約 3mm×約 48mm×約 83mm）を得た。

【0067】

実施例 1 で得られた錯体の蛍光スペクトルをヘキサン中で測定した。図 1 に蛍光スペクトル、および図 2 に励起スペクトルを示す。測定は、濃度： $1 \times 10^{-4}$  M、スリット幅（5nm, 5nm）で行い、蛍光スペクトルでは励起波長は 385nm とし、励起スペクトルでは検出波長を 614nm とした。

【0068】

図 1 および図 2 より、ヘキサン中にて蛍光を示すことが確認された。蛍光スペクトル中、614nm におけるピークは Eu(III) の  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  の遷移に基づくものである。励起スペクトルの結果から、吸収スペクトルの結果と対応させると、配位子に基づくピークと考えられ、この錯体は光増感により発光するものと考えられる。また、385nm 付近に見られるピークは錯体形成の結果見られる配位子の  $\pi - \pi^*$  遷移に由来するもので、ここで励起させた方がよく発光することが分かった。

【0069】

次に、実施例 1 で得られた錯体の熱安定性を調べるために、アルミパンを用いて昇温速度 10℃/分にて室温から 500℃まで昇温することによって DSC の測定を行った。結果を図 3 に示す。また、配位子のみの測定データも比較として示した。

【0070】

配位子のみでは、50℃付近に融点に由来するピークが見られるが、錯体では検出されないことが確認できた。測定結果（ピークの立ち上がり温度）から、本錯体の分解温度は 310℃であることが判明した。

また、実施例 1 で得られた錯体を、空気中において、250℃で約 10 分間加熱し、放冷後、UV ランプ（365nm）をあてたところ、目視により発光が認められた。

【0071】

次に、実施例 2 で得られた錯体の蛍光スペクトルをヘキサン中で測定した。図 4 に蛍光スペクトル、および図 5 に励起スペクトルを示す。測定は、濃度： $1 \times 10^{-4}$  M、スリット幅（5nm, 5nm）で行い、蛍光スペクトルでは励起波長は 385nm とし、励起スペクトルでは検出波長を 614nm とした。

また、実施例 1 と同様に DSC の測定を行ったところ、錯体の分解温度は 320℃であることが判明した。

【0072】

次に、実施例 3 で得られた錯体の蛍光スペクトルをメタノール中で測定した。図 5 に蛍光スペクトルおよび図 6 に励起スペクトルを示す。測定は濃度： $1 \times 10^{-4}$  m、スリット幅（2.5nm, 2.5nm）で行い、蛍光スペクトルでは励起波長は 360nm とし、励起スペクトルでは検出波長を 545nm とした。

また、実施例 1 と同様に DSC の測定を行ったところ、錯体の分解温度は少なくとも 200℃であることが判明した。

【0073】

次に、実施例 4 で得られた板状体の発光スペクトルを測定した。測定は、PGP 検出機 4 号 B 型（反射式）を用いて行った。その結果を、図 8 に示す。このように、本発明の希土類錯体を配合した樹脂成型体は、高温の熱履歴を受けたにもかかわらず、良好な蛍光発光を示すことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の蛍光体は、耐熱性が要求される用途、例えば、高温で成型されるべきプラスチ

ックに配合し、プラスチックに識別機能を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

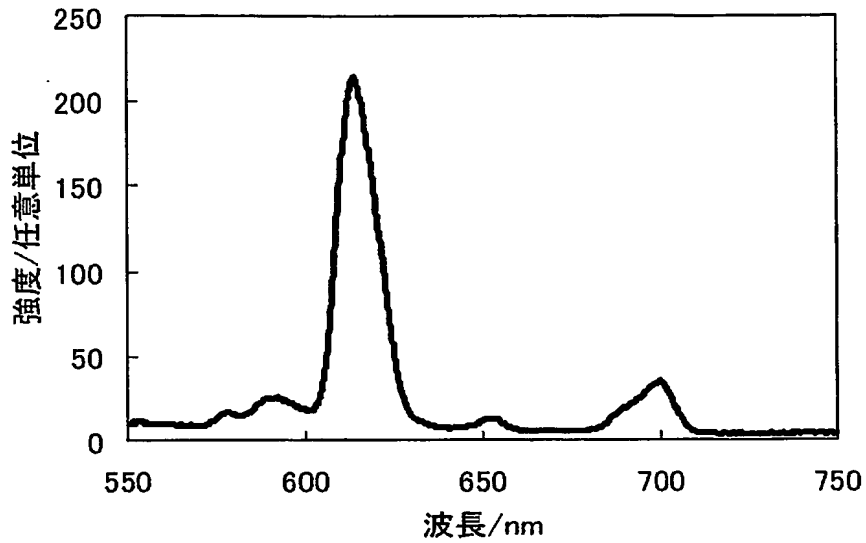
【0075】

- 【図1】 図1は、実施例1で得られた錯体の蛍光スペクトル図である。
- 【図2】 図2は、実施例1で得られた錯体の励起スペクトル図である。
- 【図3】 図3は、実施例1で得られた錯体のDSC測定結果を示すグラフである。
- 【図4】 図4は、実施例2で得られた錯体の蛍光スペクトル図である。
- 【図5】 図5は、実施例2で得られた錯体の励起スペクトル図である。
- 【図6】 図6は、実施例3で得られた錯体の蛍光スペクトル図である。
- 【図7】 図7は、実施例3で得られた錯体の励起スペクトル図である。
- 【図8】 図8は、実施例4で得られた樹脂成型体の発光スペクトル図である。

【書類名】 図面

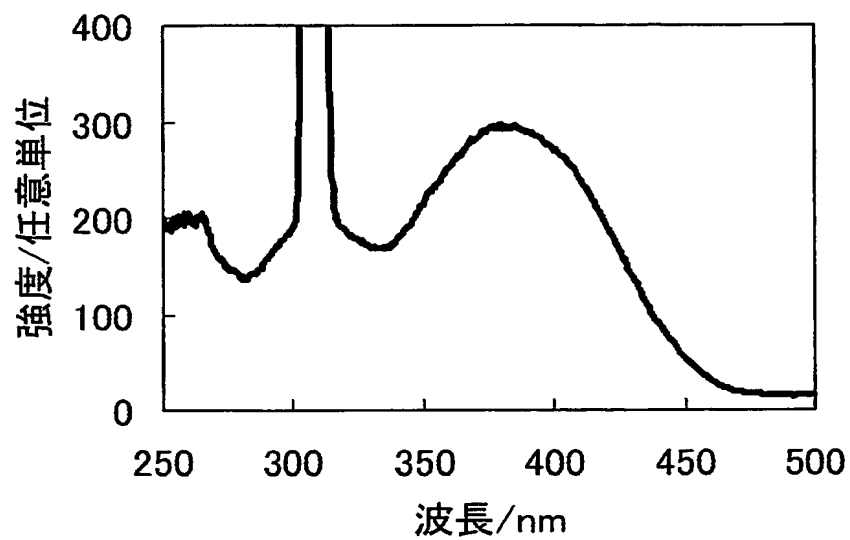
【図 1】

蛍光スペクトル

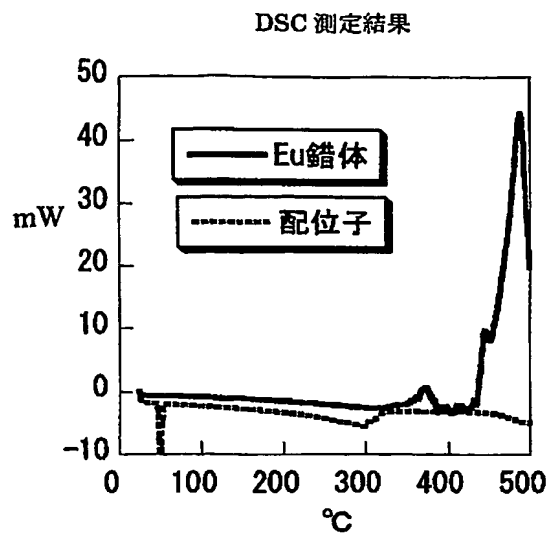


【図 2】

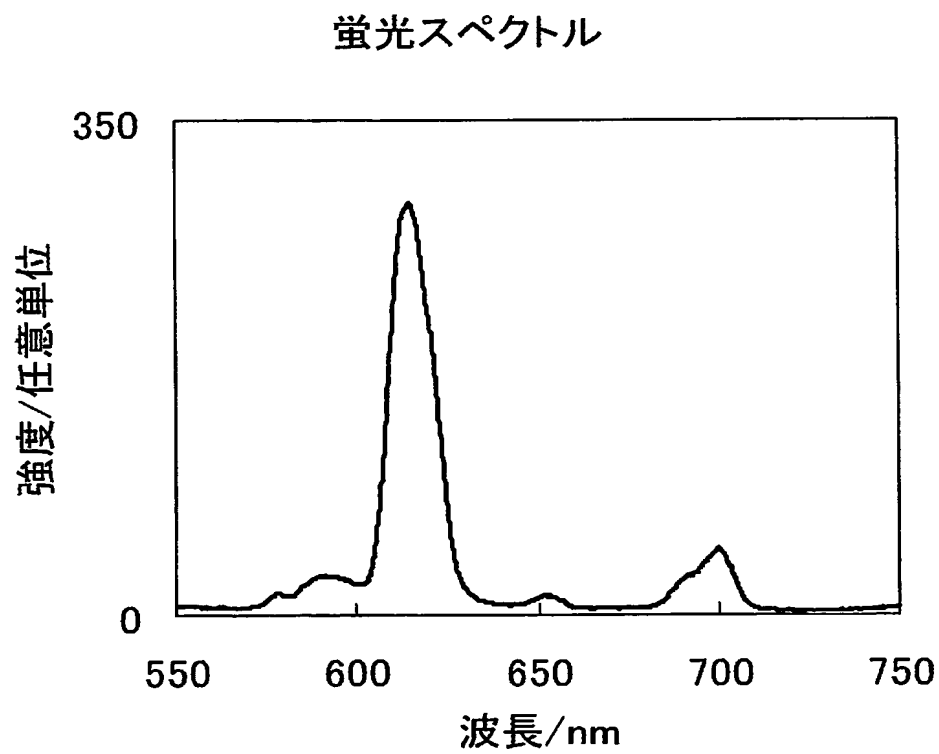
励起スペクトル



【図 3】

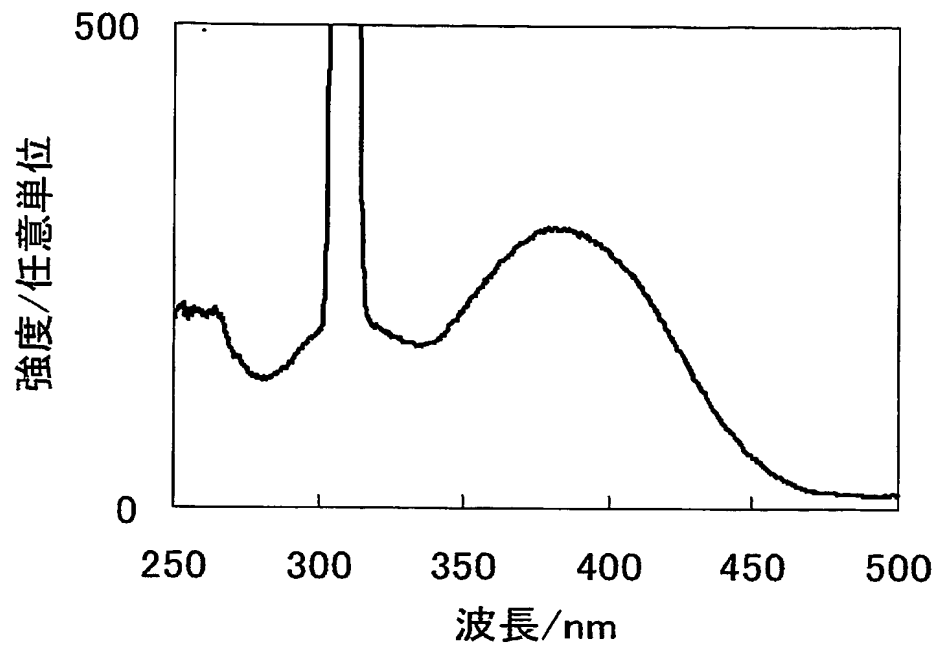


【図 4】



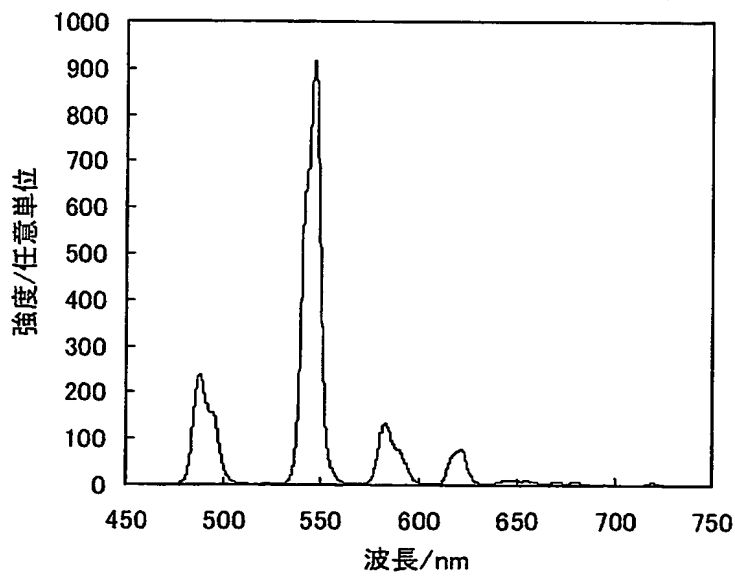
【図 5】

励起スペクトル



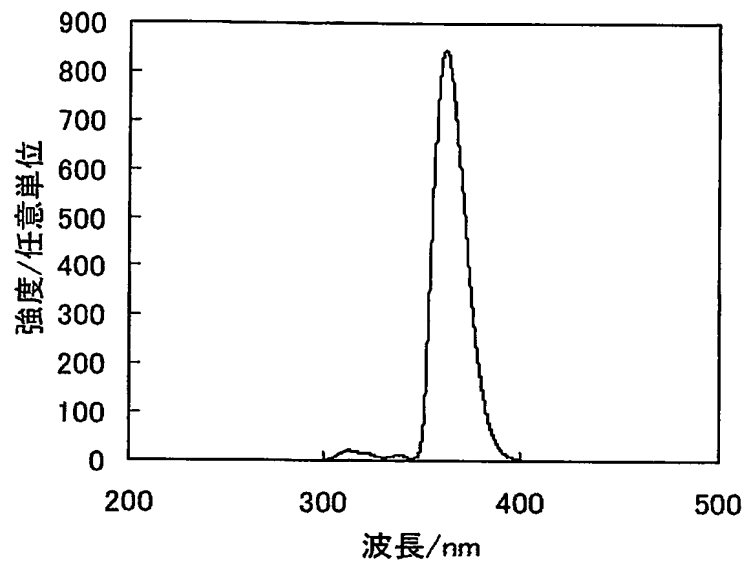
【図 6】

蛍光スペクトル



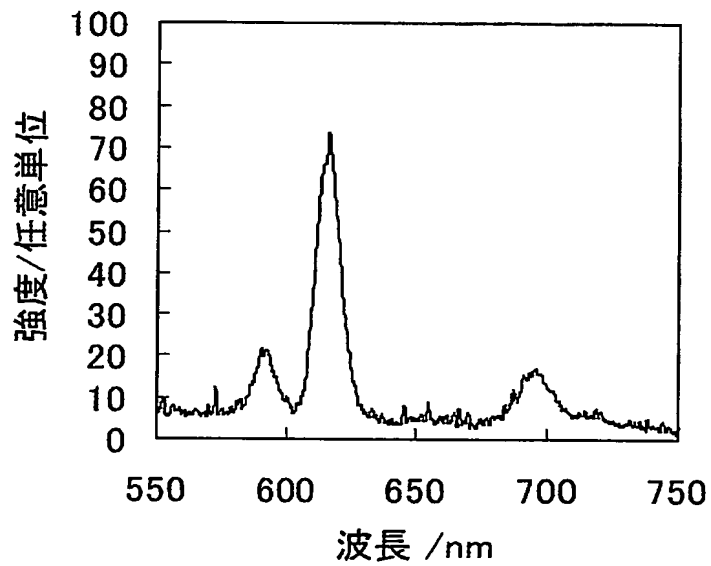
【図 7】

励起スペクトル



【図 8】

蛍光スペクトル



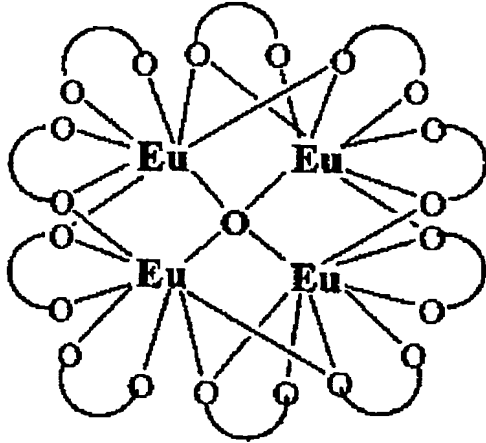
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、かつ高発光強度を有する蛍光体を提供する。

【解決手段】 振動エネルギー失活抑制機能および／または光増感機能を有する分子の1種以上を希土類イオンに配位させてなる希土類錯体を含む蛍光体。希土類錯体の例としては、構造式：

【化1】



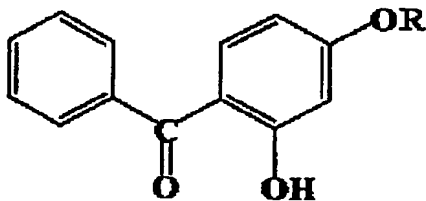
【式中、

【化2】



は式：

【化3】

(式中、Rは炭素数8～12のアルキル基を表わす)  
で表わされる配位子である]で表わされるEu錯体やベンゾイル構造を持つ配位子L<sub>1</sub>を有する[Tb<sub>8</sub>(L<sub>1</sub><sup>-</sup>)<sub>16</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>(OH<sup>-</sup>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]で表されるTb錯体が挙げられる。

【選択図】 なし



特願 2004-064178

出願人履歴情報

識別番号

[801000061]

1. 変更年月日

2001年 9月13日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内

氏名

財団法人大阪産業振興機構